

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001139

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 007 382.1  
Filing date: 11 February 2004 (11.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 06 April 2005 (06.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 007 382.1

**Anmeldetag:**

11. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Schwarze Perylenpigmente

**IPC:**

C 09 B 3/14

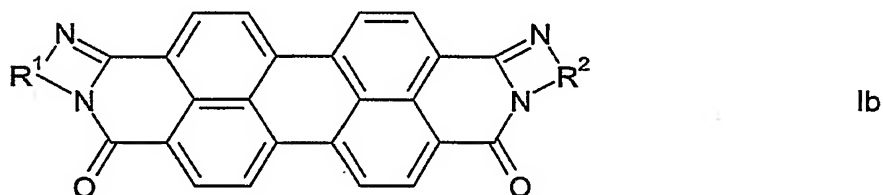
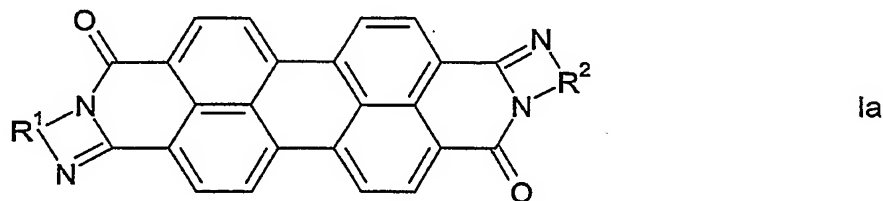
**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 11. November 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**Klostermeyer**

## Patentansprüche

1. Schwarze Perylenpigmente, die eines der Isomere der Formel Ia oder Ib



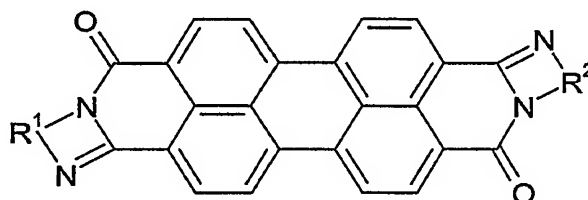
15 in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Pyridylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Hydroxy und/oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten,

oder eine Mischung beider Isomere enthalten und eine Schwarzzahl  $\geq 210$  in einem Alkyd/Melamin-Einbrennlack aufweisen.

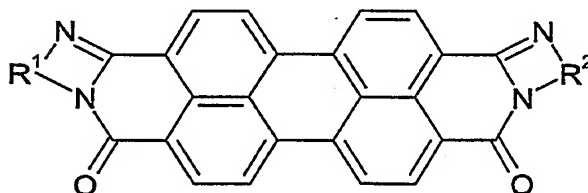
2. Perylenpigmente nach Anspruch 1, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  gleich sind und unsubstituiertes Phenylen oder Naphthylen bedeuten.
3. Verfahren zur Herstellung von Perylenpigmenten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Synthese erhaltenen Rohpigmente
- a) zunächst einer Zerkleinerung und anschließend einer Rekristallisation in flüssigem Medium oder
- b) einer Zerkleinerung unter gleichzeitiger Rekristallisation unterzieht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rohpigmente zunächst einer Trockenmahlung in An- oder Abwesenheit eines Salzes als Mahlhilfsmittel und dann einer Rekristallisation in einem organischen Lösungsmittel, gewünschtenfalls im Gemisch mit Wasser, in der Wärme unterzieht.

## 2

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rohpigmente in Gegenwart eines rekristallisierend wirkenden organischen Lösungsmittels und eines anorganischen Salzes einer Knetung in der Wärme unterzieht.
- 5 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rohpigmente einer Naßmahlung in Gegenwart eines rekristallisierend wirkenden organischen Lösungsmittels, gewünschtenfalls im Gemisch mit Wasser, unterzieht.
- 10 7. Verfahren zur Herstellung von Perylenpigmenten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Synthese erhaltenen Rohpigmente, gewünschtenfalls nach einer Zerkleinerung, einer Quellung in einer konzentrierten Säure unterzieht.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 3 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rohpigmente durch Kondensation von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid mit einem aromatischen ortho- bzw. peri-Diamin, das den Arylenrest  $R^1$  oder  $R^2$  aufweist, und anschließende Cyclisierung in Gegenwart von Phenol herstellt.
- 20 9. Verfahren zur Herstellung von Perylenrohpigmenten, die eines der Isomere der Formel Ia oder Ib



Ia



Ib

25 in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Pyridylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Hydroxy und/oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten,

30 oder eine Mischung beider Isomere enthalten, durch Kondensation von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid mit einem aromatischen ortho-Diamin, das den Arylenrest  $R^1$  oder  $R^2$  aufweist, und anschließende Cyclisierung, dadurch

## 3

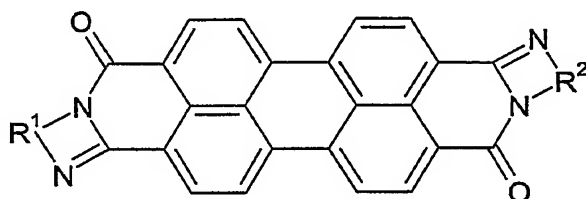
gekennzeichnet, daß man Kondensation und Cyclisierung in Phenol als Reaktionsmedium durchführt.

- 5 10. Verwendung von Perylenpigmenten gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien natürlicher und synthetischer Herkunft.
- 10 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß Lacke, Druckfarben, Tinten, Polymere, Anstrichmittel, Kunststoffartikel, Gläser, silikatische Schichtsysteme und organisch-anorganische Komposite eingefärbt werden.
12. Verwendung von Perylenpigmenten gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Einfärbung von Kunststoffartikeln, die für das Laserdurchstrahlschweißen eingesetzt werden.
13. Verwendung von Perylenpigmenten gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von wasser-, polymer- oder polyolefinwachsbasierenden Pigmentpräparationen.

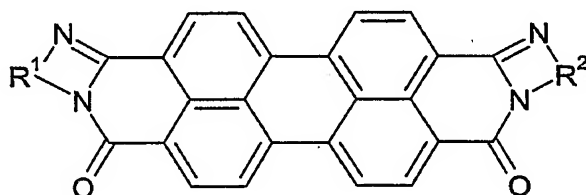
## Schwarze Perylenpigmente

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft schwarze Perylenpigmente, die eines der Isomere der Formel Ia oder Ib



Ia



Ib

10 in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Pyridylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Hydroxy und/oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten,

15 oder eine Mischung beider Isomere enthalten und eine Schwarzzahl  $\geq 210$  in einem Alkyd/Melamin-Einbrennlack aufweisen.

20 Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung der Perylenpigmente und ihre Verwendung zum Einfärben von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien natürlicher und synthetischer Herkunft, insbesondere von Lacken, Druckfarben, Tinten, Polymeren, Anstrichmitteln, Kunststoffartikeln, Gläsern, silikatischen Schichtsystemen und organisch-anorganischen Kompositen.

- 25 Um Lacke, Druckfarben, Kunststoffe und Gläser oder auch andere Materialien schwarz einzufärben, werden üblicherweise die Schwarzpigmente Ruß, Anilinschwarz, Eisenoxidschwarz und Chromoxidschwarz oder trichrome Farbstoffmischungen eingesetzt.

- 30 Die zuvor benannten pigmentären Farbmittel absorbieren Licht mit Wellenlängen vom Ultraviolett- bis in den fernen Infrarotbereich, also auch die solare Infrarot- und Wärmestrahlung. Materialien, die mit diesen Schwarzpigmenten eingefärbt sind, erwärmen sich deshalb sehr stark unter direkter Sonneneinstrahlung. Werden diese konventionellen Schwarzpigmente als Farbmittel in Beschichtungen für elektronische Bauteile, wie in der Black Matrix bei LC-Displays verwendet, erhält diese Beschichtung hier-

## 2

durch zudem eine gewisse inhärente elektrische Leitfähigkeit, die die Funktionsfähigkeit der elektronischen Komponenten negativ beeinflusst.

5 Die trichromen Farbstoffmischungen weisen zwar weder die ungünstige Absorption im Infraroten noch hohe elektrischen Leitfähigkeiten auf, als niedermolekulare Verbindungen neigen sie jedoch zur Migration im Anwendungsmedium und zeigen geringe Kompatibilität mit vielen Matrixmaterialien (z.B. gängigen Polyolefinen oder wasserbasierenden Lacken), so daß ihre Einsatzmöglichkeiten stark eingeschränkt sind.

10 In den letzten Jahren ist der Bedarf an schwarzen Farbmitteln, insbesondere Schwarzpigmenten, die die genannten ungünstigen Eigenschaften nicht aufweisen, für viele Anwendungsbereiche stark gestiegen.

Exemplarisch genannt seien schwarze Beschichtungen mit hohem elektrischen Widerstand für elektronische Bauteile, schwarze Lackierungen und Beschichtungen für den Automobil- und Baubereich, die sich unter Sonneneinstrahlung nicht oder nur gering erwärmen, Mulch- und Schutzfilme mit geringer Selbsterwärmung für die Landwirtschaft, optische Filter und IR-transparente Aktivkomponenten für den Sicherheitsdruck und Kopierschutzsysteme.

20

Eine weitere interessante Anwendung stellt das Laserdurchstrahlschweißen von Kunststoffteilen und -folien dar. Kunststoffteile, die mit den herkömmlichen Schwarzpigmenten eingefärbt sind, können hierfür nicht eingesetzt werden, da das eingestrahelte Laserlicht, dessen Wellenlänge normalerweise im NIR-Bereich ( z.B. bei 808, 940 oder 1064 nm) liegt, von diesen Pigmenten schon an der Oberfläche des zu durchstrahlenden Werkstücks komplett absorbiert wird, den tiefer liegenden Verbindungsbe-  
25 reich somit gar nicht erreicht und infolgedessen den zur Schaffung einer mechanisch stabilen Verbindung erforderlichen Aufschmelzprozeß in dieser Zone nicht mehr induzieren kann.

30

Mittlerweile sind Schwarzpigmente auf Perylenbasis (C.I. Pigment Black 31 und 32 (N,N'-Diphenylethylenperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid bzw. N,N'-Di(p-methoxytolyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid) erhältlich, die zwar NIR-transparent sind, deren Absorptionsbande jedoch bei etwa 650 bis 700 nm liegt, so daß sie nicht im gesamten sichtbaren Spektralbereich absorbieren. Diese Pigmente erscheinen daher  
35 nicht neutral schwarz, sondern weisen insbesondere in der Weißaufhellung einen unerwünschten Grünstich auf. Zudem zeigen sie in vielen Anwendungsmedien eine erhöhte Löslichkeit und eine unzureichende Temperaturstabilität, was ihre Einsetzbarkeit vor allem bei der Kunststoffeinfärbung stark limitiert.

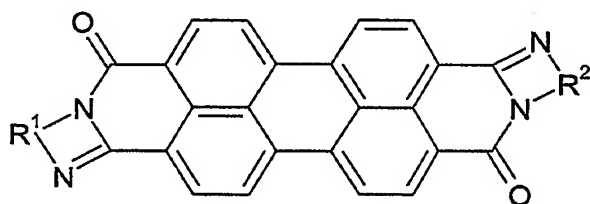
40

## 3

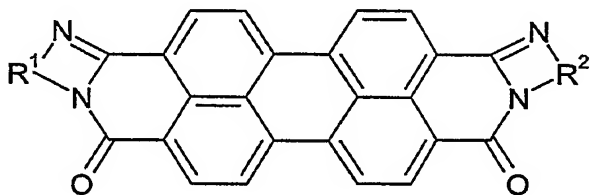
In den WO-A-03/10241 und 03/10242 werden Perylenpigmente der eingangs definierten Formel Ib sowie Mischungen von Pigmenten der Formeln Ia und Ib ( $R^1$ ,  $R^2$  = Phenylen) beschrieben, die sich jedoch in ihren physikalischen Eigenschaften von den erfindungsgemäßen Pigmenten unterscheiden. So zeigen die durch trockene Calcinierung hergestellten Pigmente einen nur unzureichenden Schwarzgrad (d.h., Schwarz-  
5 zahlen  $\leq 200$ ), weshalb die mit ihnen erhaltenen schwarzen Purtonfärbungen einen deutlichen Grün- oder Braunstich aufweisen. Zudem sind diese Pigmente sehr dispergierhart, d.h. im Anwendungsmedium nur unter hohem Energieeintrag und nur unvollständig verteilbar, was die Transparenz und Homogenität der erhaltenen Einfärbungen negativ beeinflusst.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuhelpfen und NIR-transparente Schwarzpigmente hohen Schwarzgrades mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurden schwarze Perylenpigmente gefunden, die eines der Isomere der Formel Ia oder Ib



Ia



Ib

in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Pyridylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, Hydroxy und/oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten,

oder eine Mischung beider Isomere enthalten und eine Schwarzzahl  $\geq 210$  in einem Alkyd/Melamin-Einbrennlack aufweisen.

Der Begriff "Mischung" soll dabei physikalische Mischungen wie auch bevorzugt feste Lösungen (Mischkristalle) der Verbindungen Ia und Ib umfassen.



Die Phenyl-, Naphthyl- und Pyridylreste  $R^1$  und  $R^2$  in den Formeln Ia und Ib können ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl, insbesondere  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy, vor allem  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Hydroxy und/oder Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, substituiert sein.

5

Bevorzugt sind die Phenyl-, Naphthyl- und Pyridylreste jedoch unsubstituiert, wobei die Phenyl- und Naphthylreste bevorzugt und die Naphthylreste besonders bevorzugt sind.

10

Die erfindungsgemäßen Perylenpigmente absorbieren im gesamten sichtbaren Spektralbereich und zeichnen sich damit durch ihren hohen Schwarzgrad, d.h. in einem Alkyd/Melamin-Einbrennlack durch eine Schwarzzahl  $M_Y \geq 210$ , vorzugsweise  $\geq 230$ , aus. Dementsprechend ergeben sie tiefschwarze, neutrale Purtonfärbungen. In der Weißaufhellung werden neutrale Grautöne (z.B. Perylenpigmente Ia/Ib mit  $R^1 = R^2 =$  Naphthyl) bis leicht bis deutlich blautichige Färbungen (z.B. Perylenpigmente Ia/Ib mit  $R^1 = R^2 =$  Phenyl) erhalten. Selbstverständlich können die Färbungen in üblicher Weise durch geringe Mengen anorganischer oder organischer Pigmente nuanciert werden, die während der Pigmentformierung, schon bei der Pigmentsynthese oder erst dem formierten Perylenpigment zugegeben werden können.

20

Die erfindungsgemäßen Perylenpigmente sind im NIR-Bereich transparent, die Transmission ist dementsprechend im allgemeinen  $> 80\%$ .

Sie weisen in der Regel eine Primärteilchengröße  $\leq 800$  nm, bevorzugt  $\leq 500$  nm, besonders bevorzugt  $\leq 200$  nm, auf und sind dispergierweich, d.h. sie weisen z.B. bei der Kunststoffeinfärbung eine Dispergierhärte  $DH < 5$  gemäß DIN 53775, Blatt 7, auf.

25

Sie können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die bei der Synthese erhaltenen Rohpigmente

30

a) zunächst einer Zerkleinerung und anschließend einer Rekristallisation in flüssigem Medium oder

35

b) einer Zerkleinerung unter gleichzeitiger Rekristallisation unterzieht.

Die Herstellung der bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Perylenpigmente eingesetzten Rohpigmente kann auf allgemein bekannte Weise durch Kondensation von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäure(dianhydrid) mit dem entsprechenden aromatischen Diamin bei erhöhter Temperatur (z.B. 150 bis 250°C) in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Tri- und Dichlorbenzol,  $\alpha$ -Chlornaphthalin, Chi-

40

## 5

nolin, Tetralin, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid, Ethylenglykol, Eisessig und cyclischen Harnstoffderivaten, erfolgen (vgl. z.B. CH 373 844, GB 972 485, JP-A-07-157 681).

- 5 Die Reaktion erfolgt dabei in zwei Schritten. Im ersten Schritt reagiert nur eine der beiden Aminogruppen zum zugehörigen Diimid, der Ringschluß im zweiten Reaktionsschritt erfolgt nach längerem Erhitzen und kann durch Zugabe eines Katalysators, wie Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinkoxid, Essigsäure, Salzsäure, p-Toluolsulfonsäure oder eines Amins, z.B. Piperazin, beschleunigt werden.

10

Besonders vorteilhaft können bei der Pigmentformierung die Rohpigmente eingesetzt werden, die nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren durch Kondensation von Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid mit einem aromatischen ortho- bzw. peri-Diamin, das den Arylenrest R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> aufweist (also z.B. 1,2-Phenylen, 1,2-, 2,3- und 1,8-Naphthylen), und anschließende Cyclisierung erhalten werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Kondensation und Cyclisierung in Phenol als Reaktionsmedium durchführt.

20

Kondensation und vor allem auch Cyclisierung verlaufen in Phenol wesentlich leichter als in den bei den bekannten Verfahren verwendeten Lösungsmitteln, so daß man Reaktionstemperaturen im Bereich von 140 bis 190°C, insbesondere 160 bis 180°C, wählen kann, ohne verlängerte Reaktionszeiten in Kauf nehmen zu müssen. So liegen für das erfindungsgemäße Verfahren übliche Reaktionszeiten bei etwa 3 bis 8 h.

25

In der Regel werden 1,5 bis 5 g, vorzugsweise 2 bis 4 g, Phenol je g Perylenpigment eingesetzt.

30

Gewünschtenfalls kann man dem Reaktionsgemisch einen der oben genannten Katalysatoren zusetzen, wobei Piperazin bevorzugt ist. Übliche Einsatzmengen betragen dann 0,1 bis 1,35 mol Katalysator je mol Produkt.

Verfahrenstechnisch geht man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Perylenrohpigmente wie folgt vor:

35

Man legt eine gerührte Phenolschmelze von etwa 50 bis 70°C vor, gibt Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, Katalysator und aromatisches Diamin zu und erhitzt 2 bis 8 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur im Bereich von 140 bis 190°C. Hierbei destilliert das entstehende Reaktionswasser als Azeotrop mit Phenol ab. Zur Verdünnung des Ansatzes gibt man nach Abkühlen auf etwa 60 bis 130°C einen niederen aliphatischen Alkohol, z.B. Methanol, zu und rührt etwa 1 bis 2 h bei 40 bis 65°C nach.

40

## 6

Die Isolierung des Perylenrohpigments kann anschließend wie üblich durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen erfolgen.

Die hierbei und auch bei den bekannten Herstellungsverfahren erhaltenen Rohpigmente fallen in Form großer Kristalle meist sehr heterogener Gestalt bzw. auch als teilmorphe Pulver an.

Eine besonders geeignete Ausführungsform für die Variante a) des oben genannten erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens besteht darin, daß man die Rohpigmente zunächst einer Trockenmahlung in An- oder Abwesenheit eines Salzes als Mahlhilfsmittel und dann einer Rekristallisation in einem organischen Lösungsmittel, gewünschtenfalls im Gemisch mit Wasser, in der Wärme unterzieht.

Für die Trockenmahlung eignen sich beispielsweise Kugelmøhlen, Schwingmøhlen, Planetenmøhlen und Attritoren. Geeignete Mahlkörper sind z.B. Stahlkugeln, Silicium/Aluminium/Zirkonoxidperlen, Glasperlen und Achatkugeln, die üblicherweise einen Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 5 cm aufweisen.

Aus Sicherheitsgründen kann es vorteilhaft sein, die Mahlung unter Inertgasatmosphäre durchzuführen.

Die Trockenmahlung kann auch in Form einer Salzmahlung durchgeführt werden. Als Mahlhilfsmittel werden dabei wasserlösliche anorganische Salze verwendet, die mindestens eine Löslichkeit von 10 g/100 ml Wasser haben. Bevorzugte Salze sind z.B. Aluminiumsulfat, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Calciumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumchlorid, mit oder ohne Kristallwasser, wobei Natriumsulfat, Kaliumchlorid und Natriumchlorid besonders bevorzugt sind. Zur Entfernung des Salzes wird das Mahlgut in Wasser angerührt, abfiltriert und gewaschen.

Gewünschtenfalls kann das bei der Mahlung mit Stahlkugeln erhaltene Mahlgut zur Entfernung eventuell vorhandenen Eisenabriebs einer Nachbehandlung mit Salzsäure unterzogen werden.

Vorzugsweise wird so lange gemahlen, bis das Mahlgut eine mittlere Primärteilchengröße < 30 nm aufweist.

Als flüssiges Medium für die anschließende Rekristallisation kann eine Vielzahl von organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

## 7

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Alkohole, Etheralkohole, Ether, Ketone, aliphatische Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Carbonsäureester und Kohlenwasserstoffe. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Lösungsmittel eingesetzt werden.

5 Als Beispiele für besonders geeignete Lösungsmittel seien im einzelnen genannt:

aliphatische und araliphatische, einwertige oder mehrwertige Alkohole mit bis zu 10 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, Hexanol, Isohexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol, Benzylalkohol und 2-Phenylethanol;

10

Mono- und Di-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenglykolmono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylether, wie Ethylenglykolmonomethyl-, -ethyl- und -butylether und Diethylenglykolmonomethyl- und -ethylether;

5

acyclische und cyclische aliphatische Ether mit bis zu 10 C-Atomen, wie Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, Diisobutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykoldimethyl- und -diethylether;

20 acyclische und cyclische aliphatische und araliphatische Ketone mit bis zu 10 C-Atomen, wie Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon, Diethylketon, Methylisopropylketon, Methylisobutylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon, Acetophenon und Propiophenon;

25 aliphatische Carbonsäuren mit bis zu 4 C-Atomen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure;

Amide und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamide von aliphatischen Carbonsäuren mit bis zu 4 C-Atomen, wie Formamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylacetamid, N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylpropionsäureamid und N-Methylpyrrolidon;

30

Ester aromatischer Carbonsäuren mit insgesamt bis zu 12 C-Atomen, wie Phthalsäuredimethylester und Phthalsäurediethylester;

35 alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol (alle Isomere), Mesitylen (alle Isomere), Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Nitrobenzol, Naphthalin und Methyl-naphthalin, Tetrahydronaphthalin und Decahydronaphthalin.

40

Bevorzugt werden für die Rekristallisation solche Lösungsmittel verwendet, die sich bei der Aufarbeitung leicht entfernen lassen, z.B. durch Auswaschen mit Wasser, azeotrope Destillation mit Wasser, Wasserdampfdestillation oder durch Trocknen des gesamten Ansatzes (beispielsweise durch Abdestillieren des Lösungsmittels).

5

Besonders bevorzugt werden solche Lösungsmittel eingesetzt, die einen Siedepunkt von  $\leq 150^{\circ}\text{C}$  haben und sich unzersetzt und rückstandsfrei verdampfen lassen, z.B.  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ -Alkanole, Ketone, wie Methylethylketon, Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, und Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, und deren Gemische, wobei Xylol und Toluol ganz besonders bevorzugt sind.

10

Ganz besonders bevorzugt sind dabei Mischungen von organischem Lösungsmittel und Wasser.

15

Die Menge an Lösungsmittel ist im allgemeinen nicht kritisch und kann innerhalb weiterer Grenzen variiert werden. In der Regel kommen 3 bis 20 g, vorzugsweise 4 bis 15 g, Lösungsmittel je g Mahlgut zum Einsatz.

20

Üblicherweise nimmt man die Rekristallisation bei einer Temperatur von 25 bis  $200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 60 bis  $180^{\circ}\text{C}$ , vor.

25

Die Rekristallisation kann unter Dispergieren des Mahlguts im Lösungsmittel oder auch durch einfaches Verweilenlassen des Mahlguts im Lösungsmittel erfolgen. Bevorzugt wird die Mischung aus Mahlgut und Lösungsmittel gerührt.

30

Die Dauer der Rekristallisation hängt von der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. In der Regel ist sie in 1 bis 24 h beendet.

35

Eine besonders geeignete Ausführungsform für die Variante b) des oben genannten erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens besteht darin, daß man die Rohpigmente in Gegenwart eines rekristallisierend wirkenden organischen Lösungsmittels und eines anorganischen Salzes einer Knetung in der Wärme unterzieht.

40

Die Knetung wird bevorzugt in gängigen Doppelwellenknetern durchgeführt, es können jedoch auch einwellige Knetter, Mischer oder Extruder verwendet werden. Ebenfalls möglich ist auch das Verkollern.

45

Als anorganisches Salz eignen sich dabei die vorstehend für die trockene Salzmahlung genannten wasserlöslichen Salze, insbesondere z.B. Natriumchlorid und Natriumsulfat. Üblicherweise werden technische Salze mit oder ohne vorherige Mikronisierung verwendet. Bevorzugt haben die Salze eine mittlere Teilchengröße von 5 bis  $200\text{ }\mu\text{m}$ , be-

sonders bevorzugt von 10 bis 50  $\mu\text{m}$ . Außerdem haben sie zweckmäßigerweise nur eine Löslichkeit von  $\leq 100 \text{ mg/l}$ , insbesondere  $\leq 10 \text{ mg/l}$  (jeweils bei  $20^\circ\text{C}$ ), in dem organischen Lösungsmittel, bevorzugt sind sie darin praktisch unlöslich.

- 5 Auch das bei der Knetung eingesetzte organische Lösungsmittel weist bevorzugt in Wasser eine Löslichkeit von mindestens 10 g/100 ml auf und ist vorzugsweise neutral, wobei saure oder basische Verunreinigungen nicht stören. Neben den für die Rekristallisation bei der ersten Verfahrensvariante aufgeführten Lösungsmittelklassen sind auch Sulfone und Sulfoxide als Lösungsmittel für die Knetung geeignet. Selbstver-
- 10 ständig ist auch hier der Einsatz von Lösungsmittelmischungen möglich.

Als Beispiele für besonders geeignete Lösungsmittel seien im einzelnen genannt:

- 5 Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykolmonobutylether, Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Butylacetat, Glycerintriacetat, Sulfolan und Dimethylsulfoxid.

- 20 In der Regel enthält die Knetmasse je g Rohpigment 0,5 bis 2 g, vorzugsweise 0,6 bis 1 g, organisches Lösungsmittel und 1 bis 10 g, insbesondere 3 bis 8 g, anorganisches Salz.

Die Knettemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis  $180^\circ\text{C}$ , bevorzugt 80 bis  $150^\circ\text{C}$ .

- 25 Die Umdrehungsgeschwindigkeit wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß die Knetmasse homogen und unter gleichmäßiger Scherung bewegt wird.

Die Knetdauer liegt üblicherweise bei 0,5 bis 24 h, vor allem 1 bis 8 h.

- 30 Das anorganische Salz und das organische Lösungsmittel können nach der Knetung mit Wasser ausgewaschen werden.

- 35 Eine weitere Ausführungsform für die Variante b) des oben genannten erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens besteht darin, daß man die Rohpigmente einer Naßmahlung in Gegenwart einer rekristallisierend wirkenden organischen Lösungsmittels, gewünschtenfalls im Gemisch mit Wasser, unterzieht.

Die Naßmahlung kann vorteilhaft in einer Rührwerkskugelmühle vorgenommen werden.

## 10

Als organisches Lösungsmittel sind im Prinzip die für die Variante a) genannten Lösungsmittel geeignet, wobei wasserlösliche Lösungsmittel bevorzugt sind.

5 Üblicherweise werden 1 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel, bezogen auf das zu mahlende Rohpigment, eingesetzt.

Bevorzugt wird die Naßmahlung in wäßrigem Medium durchgeführt. Wasser- und Lösungsmittelmenge werden dabei vorteilhaft so gewählt, daß der Pigmentgehalt in der Mahlpaste bei 5 bis 20 Gew.-% liegt.

10

Die Mahltemperatur beträgt im allgemeinen 5 bis 100°C, vorzugsweise 10 bis 85°C.

Die erfindungsgemäßen Perylenpigmente können vorteilhaft auch nach dem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die bei der Synthese erhaltenen Rohpigmente, gewünschtenfalls nach einer Zerkleinerung, einer Quellung in einer konzentrierten Säure unterzieht.

20 Hierzu wird das Rohpigment üblicherweise für eine bestimmte Zeit in der konzentrierten Säure bei einer bestimmten Temperatur gerührt. Der Ansatz wird anschließend auf Wasser gegeben, dann wird das gefällte Pigment abfiltriert, gewaschen, getrocknet und pulverisiert.

25 Beispiele für geeignete Säuren sind neben organischen Säuren, wie Trifluoressigsäure, insbesondere konzentrierte anorganische Säuren, wie Polyphosphorsäure und vor allem Schwefelsäure.

Die verwendete Säure weist im allgemeinen eine Konzentration von 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 70 bis 85 Gew.-%, auf.

30 Üblicherweise wird soviel Säure verwendet, daß die Pigmentkonzentration bei 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere bei 7 bis 15 Gew.-%, liegt.

Die Quellung wird in der Regel bei 20 bis 100°C, bevorzugt bei 30 bis 60°C, durchgeführt und ist im allgemeinen in 1 bis 24 h, vor allem in 4 bis 12 h, abgeschlossen.

35

Zur Steuerung der Kristallgröße kann es vorteilhaft sein, die Pigmentformierung, d.h. die Überführung der Rohpigmente in die erfindungsgemäßen Perylenpigmente, in Gegenwart von Pigmentsynergisten durchzuführen, wobei üblicherweise etwa 0,01 bis 0,1 g Synergist je g Pigment eingesetzt werden. Die Pigmentsynergisten können bereits im Vorzerkleinerungsschritt, aber auch erst im Rekristallisationsschritt zugesetzt werden.

40

Pigmentsynergisten sind Verbindungen, die den Pigmentchromophor ganz oder teilweise in ihrer Molekülstruktur enthalten. Dabei muß die Struktur des Pigmentsynergisten nicht mit der Struktur des Pigments, dessen Kristallisation beeinflußt werden soll, übereinstimmen. So können im vorliegenden Fall nicht nur Pigmentsynergisten auf Basis der Perylenstruktur, sondern z.B. auch solche auf Basis der Kupferphthalocyaninstruktur eingesetzt werden.

Besonders geeignete Pigmentsynergisten können auf einem oder beiden Isomeren der Formel Ia oder Ib basieren, in der die Reste  $R^1$  und  $R^2$  einen oder mehrere der sauren Reste  $-\text{COO}^- \text{M}^+$ ,  $-\text{COOR}^3$ ,  $-\text{COONR}^3\text{R}^4$ ,  $-\text{COO}^- \text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^3\text{R}^4$  und/oder  $-\text{SO}_3^- \text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6$  als Substituenten tragen.

$\text{M}^+$  steht dabei für Wasserstoff oder ein Metallkation, insbesondere ein Alkalimetallkation, vor allem Natrium oder Kalium.

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  bedeuten dabei unabhängig voneinander Wasserstoff;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkyl oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkenyl, dessen Kohlenstoffkette jeweils durch eine oder mehrere Gruppierungen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^7-$ ,  $-\text{CO}-$  oder  $-\text{SO}_2-$  unterbrochen sein kann und/oder das ein- oder mehrfach durch Hydroxy, Halogen, Aryl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy und/oder Acetyl substituiert sein kann;  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^7-$  oder  $-\text{CO}-$  unterbrochen sein kann und/oder durch Acetyl substituiert sein kann, wobei  $\text{R}^7$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl steht.

Die Anwesenheit von Pigmentsynergisten wirkt sich oftmals auch positiv auf die Dispergierbarkeit und die Flockungsstabilität der erfindungsgemäßen Perylenpigmente im Anwendungsmedium und damit auch auf die Rheologie des Anwendungsmediums, z.B. eines Lacksystems, aus.

Die Dispergierbarkeit der erfindungsgemäßen Perylenpigmente kann zudem durch Belegung der Pigmentoberfläche mit herkömmlichen Additiven verbessert werden. Neben Additiven auf Basis von Kolophoniumderivaten sind insbesondere auch für die Kunststoffeinfärbung Additive auf Basis von natürlichen und synthetischen Wachsen geeignet. Beispielhaft seien Wachse auf Basis von Polyethylen und von Polypropylen, die auch oxidiert sein können, von Polyethylenoxid, von ethoxylierten Fettalkoholen, von Polyethylenoxid/Polypropylenoxid/Blockcopolymerisaten, von Fettsäureestern (z.B. Montanwachse), von Fettsäureamiden und von Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten genannt.

Die erfindungsgemäßen Perylenpigmente eignen sich hervorragend zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien natürlicher und synthetischer Herkunft.



Als Beispiele für hochmolekulare synthetische organische Materialien seien genannt:

Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Polyisobutylen und Poly-4-methyl-1-penten, Polyolefincopolymere, wie Luflexen® (Basell), Nordel® (Dow) und Engage® (DuPont), Cycloolefincopolymere, wie Topas® (Celanese), Polytetrafluoroethylen (PTFE), Ethylen/Tetrafluoroethylen-Copolymere (ETFE), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylester, wie Polyvinylacetat, Vinylestercopolymere, wie Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA), Polyvinylalkanale, wie Polyvinylacetal und Polyvinylbutyral, (PVB), Polyvinylketale, Polyamide, wie Nylon® [6], Nylon [12] und Nylon [6,6] (DuPont), Polyimide, Polycarbonat, Polycarbonat-Copolymere und physikalische Blends von Polycarbonaten mit Acryl-Butadien-Styrol-Copolymeren, Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymeren, Polymethylmethacrylaten, Polybutylacrylaten, Polybutylmethacrylaten, Polybutylenterephthalaten und Polyethylenterephthalaten, Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyethylennaphthalat (PEN), Copolymerisate, Umesterungsprodukte und physikalische Gemische (Blends) der zuvor genannten Polyalkylen-terephthalate, Poly(meth)acrylate, Polyacrylamide, Polyacrylnitril, Poly(meth)acrylat/Polyvinylidendifluorid-Blends, Polyurethane, Polystyrol, Styrolcopolymere, wie Styrol/Butadien-Copolymere, Styrol-/Acrylnitril-Copolymere (SAN), Styrol/Ethylmethacrylat-Copolymere, Styrol/Butadien/Ethylacrylat-Copolymere, Styrol/Acrylnitril/Methacrylat-Copolymere, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymere (ABS) und Methacrylat/Butadien/Styrol-Copolymere (MBS), Polyether wie Polyphenylenoxid, Polyetherketone, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyglykole wie Polyoxymethylen (POM), Polyaryle wie Polyphenylen, Polyarylenvinylene, Silicone, Ionomere, thermoplastische und duroplastische Polyurethane sowie deren Mischungen.

Als einfärbbare hochmolekulare organische Materialien sind dabei nicht nur die Polymere an sich ("Kunststoffe"), die als Pulver, plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen können, zu verstehen, sondern auch die Lacke, Druckfarben und Anstrichmittel, die diese Materialien in gelöster oder dispergierter Form enthalten.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Perylenpigmente in die Kunststoffe kann nach allen bekannten Methoden erfolgen, z.B. durch gemeinsames Extrudieren (vorzugsweise mit einem Ein- oder Zweischneckenextruder), Walzen, Kneten, Pressen oder Mahlen, wobei die Kunststoffe zu Kunststoffformkörpern, Endlosprofilen, Platten, Folien, Fasern, Filmen und Beschichtungen verarbeitet werden können.

Als Beispiele für hochmolekulare synthetische anorganische Materialien seien aufgeführt:

niedrigschmelzende Borosilikat-Glasfritts, gegebenenfalls organisch modifizierte Silikatssole und -gele, über einen Sol-Gel-Prozeß hergestellte, gegebenenfalls dotierte Silikat-, Aluminat-, Zirkonat- und Alumosilikatbeschichtungen und Schichtsilikate.

- 5 Beispielhaft seien im folgenden einige ausgewählte, besonders interessante Anwendungsgebiete für die erfindungsgemäßen Perylenpigmente genannt.

Ein interessantes Gebiet stellt der Einsatz in Sicherheitsdruckfarben dar, z.B. Herstellung und Druck von Banknoten, Aktien, Scheckformularen, Kreditkarten, Briefmarken,  
10 Lotteriescheinen und fälschungssicheren Verpackungen, beispielsweise für Pharmaprodukte und hochwertige Markenartikel.

Hierfür besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Perylenpigmente der Formel Ia und/oder Ib, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Phenylen bedeuten, da diese Pigmente eine ausgeprägte Absorption im sichtbaren Bereich von 400 bis 800 nm aufweisen und im NIR-Bereich (Bandkante etwa 850 nm) transparent sind. Ebenfalls gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Perylenpigmente der Formel Ia und/oder Ib, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Naphthylen bedeuten, die ebenfalls im sichtbaren Bereich stark absorbieren und im NIR-Bereich transparent werden (Bandkante ca. 950 nm).

20 Die mit diesen Pigmenten hergestellten schwarzen Drucke werden unter Betrachtung im NIR-Licht transparent, d.h. sie werden unsichtbar. Man kann also z.B. ein mit einem üblichen Rußpigment gedrucktes Motiv mit der IR-transparenten Druckfarbe überdrucken. Bei Betrachtung im NIR-Licht wird das ursprüngliche Motiv wieder sichtbar.

25 Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Perylenpigmente in die Bindemittelsysteme dieser Sicherheitsdruckfarben wie auch jeder Druckfarbe kann mit üblichen Dispergieraggregaten, z.B. Rührwerkskugelmøhlen oder Walzenstøhlen, erfolgen. Auch können alle bekannten Druckverfahren, beispielsweise Offsetdruck, Tiefdruck, Hochdruck, Intagliodruck, Siebdruck und Tampondruck, angewendet werden.  
30

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Perylenpigmente auch vorteilhaft in Lacken und Laminaten eingesetzt werden, um einen besseren Wärmeschutz bei Schwarz- und Graulackierungen oder -folienbeschichtungen sowie bei Lackierungen oder Folienbeschichtungen, die Schwarzpigmente als eine Farbmischungskomponente enthalten, zu erreichen. Dabei ist sicherzustellen, daß die IR-Strahlung entweder von der Lack-  
35 schicht bzw. auflaminierten Folie selbst oder von ihrem Untergrund reflektiert wird, was durch Zusatz von im IR-Bereich stark streuenden Fremdpartikeln, wie Titandioxidpigmenten und anorganischen Mischphasenpigmenten (z.B. Sicotan® Pigmente, BASF) oder im IR-Bereich stark reflektierenden Fremdpartikeln, wie Aluminiumflakes und Glanzpigmenten, z.B. solchen auf Basis beschichteter Aluminiumplättchen, zum Lack  
40

bzw. zur Laminierungsfolie oder einem Einsatz metallischer oder diffus streuender weißer Untergründe erreicht wird.

5 Außerdem können die erfindungsgemäßen Perylenpigmente, insbesondere die bevorzugten Perylenpigmente ( $R^1$ ,  $R^2$ : Phenylen bzw. Naphthylen), aufgrund ihrer sehr niedrigen elektrischen Leitfähigkeit vorteilhaft als Bestandteil der Colorfilter in LC-Displays zum Einsatz kommen. In diesen Colorfiltern werden die roten, grünen und blauen Farbfelder durch ein schwarzes Raster, die sogenannte Black Matrix, separiert. Dazu werden mit den erfindungsgemäßen Perylenpigmenten Resist-Tinten hergestellt, die  
10 nach Applikation und Aushärten mit UV-Licht ein Black Matrix-Raster mit dem gewünschten hohen Widerstandswert von  $> 10^{13} \Omega$  und hoher optischer Dichte bei geringer Schichtdicke ergeben.

5 Aufgrund ihrer NIR-Transparenz können die erfindungsgemäßen Perylenpigmente auch hervorragend zur Schwarzfärbung von Kunststoffen, die nach dem Laserdurchstrahlverfahren verschweißt werden sollen, eingesetzt werden.

Für viele Anwendungen kann es vorteilhaft sein, zunächst flüssige wasserbasierende Präparationen der erfindungsgemäßen Perylenpigmente herzustellen, die Wasser oder  
20 Gemische von Wasser und organischen Lösungsmitteln als flüssige Phase enthalten.

Ebenfalls vorteilhaft ist ein Einsatz zuvor separat hergestellter Pigmentpräparationen auf Basis eines Polymeren oder eines Polymer-Blends, eines oder mehrerer Polyolefinwachse oder von Mischungen hieraus zur Erzielung homogener, farbstarker Einfärbungen bei niedrigschmelzenden Polymeren (z.B. den meisten gängigen Polyolefinen) oder solchen mit niedriger Schmelzviskosität (z.B. weichgemachtem PVC und PVB sowie blasformbarem PET). Während das bei den polymerbasierenden Pigmentpräparationen ("Masterbatch", "Compound") eingesetzte Trägerpolymer(blend) im allgemeinen identisch mit dem einzufärbenden hochmolekularen synthetischen organischen  
25 Material ist, finden zur Herstellung polyolefinwachsbasierender Pigmentpräparationen als Trägermaterial insbesondere homo- und copolymere PE- und PP-Wachse wie Luwax® A (Ethylen-Homopolymerisat; BASF), Luwax EVA (Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat; BASF) oder Licowax® PP 230 (Propylen-Homopolymerisat; Clariant) Verwendung.  
30

35

## Beispiele

## Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Perylenpigmenten

## 5 A) Herstellung

## Beispiel 1

10 Perylenpigment II: cis/trans-Isomerengemisch der Formel Ia/Ib ( $R^1 = R^2 = 1,2$ -Phenylen)

## a) Herstellung des Rohpigments

15 In eine gerührte Schmelze von 318 g Phenol bei 70°C wurden 78,4 g Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 16,3 g Piperazin und 51,9 g o-Phenylendiamin eingetragen. Nach Erhitzen der Mischung auf 180°C wurde 8 h bei dieser Temperatur gerührt. Das entstehende Reaktionswasser destillierte dabei als Azeotrop mit Phenol ab.

20 Nach Abkühlen auf 130°C, langsamem Zutropfen von 350 g Methanol und einstündigem Nachrühren bei 60°C wurde das ausgefällte Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Methanol gewaschen, bis ein klares Filtrat entstand, im Vakuum bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

25 Es wurden 106 g eines schwarzen Pulvers erhalten, das in Form von nadelförmigen Kristallen von einer Größe bis zu über 10 µm vorlag.

## b) Pigmentformierung

30 50 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden in einer mit 2,6 kg Stahlkugeln (Durchmesser 25 mm) gefüllten 1,3 l-Schwingmühle 10 h gemahlen.

35 Das Mahlgut wurde dann nach Abtrennung der Mahlkugeln in einer Mischung aus 250 g Toluol und 250 g Wasser in einem Autoklav 5 h bei 150°C gerührt. Nach azeotropem Abdestillieren des Toluols wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

Das erhaltene kristalline schwarze Perylenpigment II wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 40 bis 300 nm auf.

## Beispiel 2

Perylenpigment III: cis/trans-Isomerengemisch der Formel Ia/Ib ( $R^1 = R^2 = 1,8$ -Naphthylen)

5

## a) Herstellung des Rohpigments

10

In eine gerührte Schmelze von 265 g Phenol bei 70°C wurden 78,4 g Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, 16,3 g Piperazin und 75,9 g 1,8-Diaminonaphthalin eingetragen. Nach Erhitzen der Mischung auf 180°C wurde 8 h bei dieser Temperatur gerührt. Das entstehende Reaktionswasser destillierte dabei als Azeotrop mit Phenol ab.

5

Nach Abkühlen auf 130°C, langsamem Zutropfen von 350 g Methanol und einstündigem Nachrühren bei 60°C wurde das ausgefällte Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Methanol gewaschen, bis ein klares Filtrat entstand, im Vakuum bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

20

Es wurden 125 g eines schwarzen Pulvers erhalten, das in Form von nadelförmigen Kristallen von einer Größe von 90 bis 300 nm vorlag.

## b) Pigmentformierung

25

50 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden in einer mit 2,6 kg Stahlkugeln (Durchmesser 25 mm) gefüllten 1,3 l-Schwingmühle 10 h gemahlen.

30

Das Mahlgut wurde dann nach Abtrennung der Mahlkugeln in 700 g Xylol in einem Autoklav 5 h bei 180°C gerührt. Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum wurde das Produkt im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

Das erhaltene kristalline schwarze Perylenpigment III wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 30 bis 150 nm auf.

## Beispiel 3

35

Perylenpigment III

## a) Herstellung des Rohpigments

40

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2a) beschrieben.

## b) Pigmentformierung

50 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden in einer mit 2,6 kg Stahlkugeln (Durchmesser 25 mm) gefüllten 1,3 l-Schwingmühle 10 h gemahlen.

Das Mahlgut wurde dann nach Abtrennung der Mahlkugeln in 200 g Phenol 8 h bei 180°C gerührt. Nach Abkühlen auf 120°C, Zutropfen von 450 ml Methanol und zweistündigem Nachrühren bei 60°C wurde das Produkt abfiltriert, mit 300 ml Methanol gewaschen, im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

Das erhaltene, in Form gleichmäßiger Kristalle vorliegende schwarze Perylenpigment III wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 20 bis 80 nm auf.

## Beispiel 4

## Perylenpigment II

## a) Herstellung des Rohpigments

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1a) beschrieben.

## b) Pigmentformierung

12 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden mit 90 g Natriumchlorid in einer mit 2,6 kg Stahlkugeln (Durchmesser 25 mm) gefüllten 1,3 l-Schwingmühle 24 h bei Raumtemperatur gemahlen.

Das Mahlgut wurde dann nach Abtrennung der Mahlkugeln portionsweise in eine Mischung aus 1000 g Wasser und 200 g konz. Salzsäure eingetragen und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das schwarze Pulver abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen.

Es wurden mehrere Ansätze durchgeführt und dann gemischt.

172 g des dabei erhaltenen wasserfeuchten Preßkuchens (Trockengehalt 29%) wurden dann in einer Mischung aus 250 g Toluol und 128 g Wasser in einem Autoklav 5 h bei 150°C gerührt. Nach azeotropem Abdestillieren des Toluols wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

## 18

Das erhaltene kristalline schwarze Perylenpigment II wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 40 bis 300 nm auf.

## Beispiel 5

5

## Perylenpigment III

## a) Herstellung des Rohpigments

10 Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2a) beschrieben.

## b) Pigmentformierung

5

50 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden in einer mit 2,6 kg Stahlkugeln (Durchmesser 25 mm) gefüllten 1,3 l-Schwingmühle 10 h gemahlen.

20

40 g des erhaltenen Mahlguts wurden dann nach Abtrennung der Mahlkugeln zügig in 305 g 80 gew.-%ige Schwefelsäure gegeben und 24 h bei 25°C gerührt. Anschließend wurde die Mischung in 750 ml Wasser gefällt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

25

Das erhaltene, in Form heterogener Kristalle vorliegende schwarze Perylenpigment III wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 50 bis 600 nm auf.

## Beispiel 6

## Perylenpigment II

30

## a) Herstellung des Rohpigments

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1a) beschrieben.

## b) Pigmentformierung

35

35 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden mit 210 g Natriumchlorid und 40 g Dipropylenglykol in einem Doppelwellenknetter (Duplex, Fa. IKA) mit einem Knetvolumen von 0,3 l 4 h bei 100°C geknetet.

## 19

Die Knetmasse wurde in 10 l Wasser eingetragen und 30 min gerührt. Das Produkt wurde dann abfiltriert, mit Wasser salzfrei gewaschen, im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

- 5 Das erhaltene, in Form homogener Kristalle vorliegende schwarze Perylenpigment II wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 30 bis 150 nm auf.

## Beispiel 7

## 10 Perylenpigment III

## a) Herstellung des Rohpigments

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2a) beschrieben.

## b) Pigmentformierung

- 35 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden mit 210 g Natriumchlorid und 40 g Dipropylenglykol in einem Doppelwellenknetter (Duplex, Fa. IKA) mit einem Knetvolumen von 0,3 l 4 h bei 100°C geknetet.

- Die Knetmasse wurde in 10 l Wasser eingetragen und 30 min gerührt. Die Suspension wurde dann nach Einstellung eines pH-Wertes von 11,2 mit 10 gew.-%iger Natronlauge mit 35 g einer 10 gew.-%igen Lösung eines polymerisierten Harzes auf Kolophoniumbasis (Dertopol®, Willers, Engel & Co.) in 1,5 gew.-%iger Natronlauge versetzt und nach einer Nachrührzeit von 15 min mit 10 gew.-%iger Salzsäure auf den pH-Wert 2,5 eingestellt. Nach weiterem 20minütigem Nachrühren wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

Das erhaltene, in Form homogener Kristalle vorliegende schwarze Perylenpigment III wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 30 bis 100 nm auf.

## Beispiel 8

## Perylenpigment II

## a) Herstellung des Rohpigments

- Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1a) beschrieben.



## b) Pigmentformierung

12 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers wurden mit 90 g Natriumchlorid in einer mit 2,6 kg Stahlkugeln (Durchmesser 25 mm) gefüllten 1,3 l-Schwingmühle 24 h bei Raumtemperatur gemahlen.

Es wurden mehrere Ansätze durchgeführt und dann gemischt.

40 g des erhaltenen Mahlguts wurden dann nach Abtrennung der Mahlkugeln zügig in 400 g 80 gew.-%iger Schwefelsäure gegeben und 24 h bei 50°C gerührt. Anschließend wurde die Mischung in 2 l Wasser gefällt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und dann in 1 l Wasser redispersiert. Die Suspension wurde dann nach Einstellung eines pH-Wertes von 9,8 mit 10 gew.-%iger Natronlauge mit 40 g einer 10 gew.-%igen Lösung eines polymerisierten Harzes auf Kolophoniumbasis (Dertopol, Willers, Engel & Co) in 1,5 gew.-%iger Natronlauge versetzt und nach einer Nachrührzeit von 15 min mit 10 gew.-%iger Salzsäure auf den pH-Wert 2,5 eingestellt. Nach weiterem 20minütigem Nachrühren wurde das Produkt abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, im Umlufttrockenschrank bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

Das erhaltene, in Form heterogener Kristalle vorliegende schwarze Perylenpigment II wies eine Primärteilchengröße im Bereich von 30 bis 150 nm auf.

## Beispiel 9

Perylenpigment II im Gemisch mit C.I. Pigment Yellow 185

## a) Herstellung des Perylenrohpigments

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 1a) beschrieben.

## b) Pigmentformierung

Eine Mischung von 41,7 g des in Schritt a) erhaltenen schwarzen Pulvers und 8,3 g C.I. Pigment Yellow 185 wurde in einer mit 2,6 kg Stahlkugeln (Durchmesser 25 mm) gefüllten 1,3 l-Schwingmühle 20 h gemahlen.

40 g des erhaltenen Mahlguts wurden dann nach Abtrennung der Mahlkugeln in 240 g Xylol unter Rühren 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach azeotropem Abdestillieren des Xylols wurde das Produkt im Vakuum bei 100°C getrocknet und danach pulverisiert.

## 21

Das erhaltene schwarze Pulver lag überwiegend in Form von Kristallen mit einer Primärteilchengröße von 40 bis 400 nm vor.

## B) Prüfung

5

## B1) Bestimmung der Schwarzzahl

10

Zur Bestimmung der Purtonkoloristik wurde eine Mischung von jeweils 1,0 g des jeweiligen Pigments und 9,0 g eines Alkyd/Melamin-Einbrennlacks (Bindemittelgehalt von 43 Gew.-%, mit Xylol auf 35 Gew.-% eingestellt) mit 10 ml Glasperlen (Durchmesser 3 mm) in einer 30 ml-Glasflasche 60 min auf einem Skandex-Dispergieraggregat geschüttelt. Die erhaltene Paste wurde anschließend als 150 µm dicke Schicht auf einen Karton aufgetragen, abgelüftet und 30 min bei 130°C eingebrannt.

5

Nach farbmeterischer Auswertung mit einem Spektralphotometer Spectraflash SF 600 plus (Fa. Datacolor) wurde die Schwarzzahl nach der folgenden Formel aus dem Normfarbwert Y berechnet:

$$\text{Schwarzzahl} = 100 \times \log (100/Y)$$

20

Die ermittelten Schwarzzahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die analog für ein Rußpigment (Monarch 1400, Fa. Cabot) (V1) sowie für das analog Beispiel 2 der WO-A-03/10241 hergestellte Isomerengemisch (V2) ermittelten Schwarzzahlen mitaufgeführt.

25

Tabelle 1

Pigment aus	Schwarzzahl
Beispiel 1	215
Beispiel 2	246
Beispiel 3	268
Beispiel 4	218
Beispiel 5	232
Beispiel 6	250
Beispiel 7	254
Beispiel 8	232
Beispiel 9	230
Vergleichsbeispiel V1	268
Vergleichsbeispiel V2	198

## 22

## B2) Prüfung der Wärmeentwicklung

Um die Innenraumerwärmung unter Sonneneinstrahlung zu simulieren, die durch Bleche (Standardaufbau: KTL-Schicht plus Standardfüller lackiert) verursacht wird, die mit schwarz pigmentierten Lacken beschichtet sind, wurden die lackierten Bleche (Buntpasten analog B1), jedoch nur 5%ig pigmentiert; Schichtdicke nur 30 µm) als Deckel mit der lackierten Seite nach oben auf eine Styroporbox gelegt und nach der in der EP-A-1 219 684 beschriebenen Methode mit einer Halogenlampe im Abstand von 40 cm mit einer Leistung von 750 W bestrahlt. Die Innentemperatur in der Box wurde dann nach 10, 20, 30 und 35 min Bestrahlung gemessen.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die für das grundierte Blech (V0) sowie für das analog unter Verwendung eines Rußpigments (Flammruß FW 200, Degussa) (V3) lackierte Blech mitaufgeführt.

Tabelle 2

Pigment aus	Innenraumtemperatur nach			
	10 min	20 min	30 min	35 min
Beispiel 1	59°C	70°C	73°C	73°C
Beispiel 3	62°C	72°C	75°C	75°C
grundiertes Blech (V0)	58°C	69°C	72°C	72°C
Vergleichsbeispiel V3	69°C	82°C	83°C	84°C

Diese Ergebnisse belegen, daß bei den mit den erfindungsgemäßen Perylenpigmenten lackierten Blechen im Vergleich zu V3 eine höhere Transmission im IR-Bereich vorliegt, was zu einer stärkeren Reflexion der IR-Strahlung am Untergrund und damit zu einer geringeren Innenraumerwärmung, also einem besseren Wärmeschutz, führt. Der Vergleich mit dem grundierten Blech (V0) zeigt, daß die beobachtete Resterwärmung fast ausschließlich auf die Absorption der IR-Strahlung durch die Grundierung zurückzuführen ist.

## B3) Einfärbung von Kunststoffen

## a) Polyethylen-LD:

Zur Bestimmung der Purtonkoloristik in PE-LD wurden das jeweilige Pigment und PE-LD-Pulver (Pigmentkonzentration 0,2 Gew.-%) vermischt und auf einem Mischwalzwerk bei einer Walzentemperatur von 160°C und 200 Walzenumdrehungen zu einem Walzfell der Stärke 0,4 mm verarbeitet. Das Walzfell wurde anschließend in einer Presse mit Distanzrahmen (1 mm) bei 180°C zu Platten verpreßt.

## 23

Die jeweils erhaltenen schwarz gefärbten Platten wurden farbmétrisch mit einem Spektralphotometer Spectraflash SF 600 plus (Fa. Datacolor) ausgewertet.

Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

5

Tabelle 3

Pigment aus	a*	b*
Beispiel 1	0,35	0,07
Beispiel 3	-0,04	-2,01
Beispiel 8	-0,04	0,53

## b) Polyethylen-HD und technische Kunststoffe:

Zur Bestimmung der Purtonkoloristik in PE-HD (Lupolen® 6031M; Basell), Polypropylen (PP; Moplen® 466R; Basell), Polycarbonat (PC; Makrolon® 2800 N; Bayer), Polyamid [6] (PA 6; Ultramid® BS 700; BASF), Acrylnitril/Butadien/Styrol-Copolymer (ABS; Terluran® GP 22; BASF) und Polymethylmethacrylat (PMMA; Plexiglas 7 N; Röhm) wurden das jeweilige Pigment und Polymer (Pigmentkonzentration 0,2 Gew.-%) in einer Glasflasche 30 min auf einem Rollbrett vermischt, einmal über einen Doppelschneckenextruder (ZSE 27 / GL-44D; Fa. Leistritz) bei der in Tabelle 4 angegebenen Mas-  
setemperatur  $T_1^{\circ}\text{C}$  homogenisiert und granuliert. Das so erhaltene eingefärbte Granulat wurde dann über eine Spritzgußmaschine (Allrounder; Fa. Arburg) bei der Abspritz-  
temperatur  $T_2^{\circ}\text{C}$  zu Plättchen verarbeitet.

Die jeweils erhaltenen schwarz gefärbten Spritzplättchen wurden farbmétrisch mit einem Spektralphotometer (Spectraflash SF 600 X; Fa. Datacolor) ausgewertet.

Die erhaltenen Meßergebnisse sowie die gemäß DIN 53772 in der Weißaufhellung 1:10 in den jeweiligen Polymeren bestimmten Temperaturbeständigkeiten TB [ $^{\circ}\text{C}$ ] sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Polymer	T <sub>1</sub> [°C]	T <sub>2</sub> [°C]	Pigment aus Bsp. 1			Pigment aus Bsp. 3		
			a*	b*	TB [°C]	a*	b*	TB [°C]
HDPE	215	220	4,3	-6,8	320	2,6	-6,5	>320
PP	200	240	-0,6	3,1	320	1,1	-4,2	>320
ABS	250	240	7,1	-13,1	320	3,0	-9,3	310
PA 6	240	240	3,6	-0,5	300	2,2	-5,7	>320
PMMA	265	240	0,0	6,2	>320	0,8	0,2	>320
PC	290	280	2,2	6,8	>320	-0,1	0,2	>320

## B4) Einfärbung von Lacken

## a) Bestimmung der Purtonkoloristik

Gemäß B1) wurde unter Einsatz des Pigments aus Beispiel 3 eine Buntpaste hergestellt und lackiert.

Die farbmetrische Auswertung der schwarzen Lackierung mit einem Spektralphotometer Spectraflash SF 600 plus (Fa. Datacolor) ergab folgende Meßwerte:

a\* = 0,2; b\* = -0,8.

## b) Koloristik in der Weißaufhellung

1,6 g der Buntpaste aus B4a) wurden mit 1,0 g einer 40 gew.-%ig mit Titandioxid (Kronos 2310) pigmentierten Weißpaste (Weißaufhellung ca. 1/3 Standardfarbtiefe) gemischt, als 150 µm dicke Schicht auf einen Karton aufgetragen, abgelüftet und 30 min bei 130°C eingebrannt.

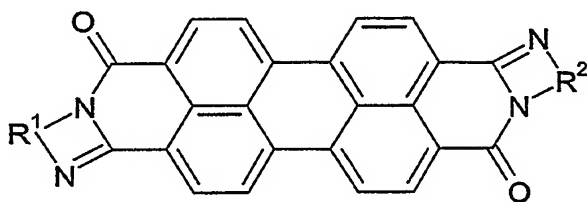
Die farbmetrische Auswertung der grauen Lackierung mit einem Spektralphotometer Spectraflash SF 600 plus (Fa. Datacolor) ergab folgende Messwerte:

a\* = 5,3; b\* = -14,4.

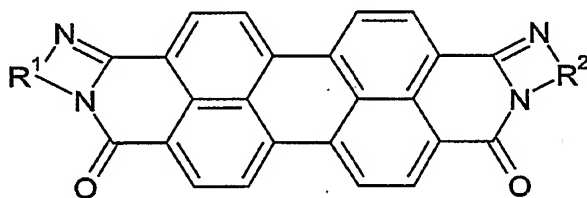
## Schwarze Perylenpigmente

## Zusammenfassung

- 5 Schwarze Perylenpigmente, die eines der Isomere der Formel Ia oder Ib



Ia



Ib

10

in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Phenylen, Naphthylen oder Pyridylen, das jeweils ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Hydroxy und/oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten,

- 15 oder eine Mischung beider Isomere enthalten und eine Schwarzzahl  $\geq 210$  in einem Alkyd/Melamin-Einbrennlack aufweisen.